

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

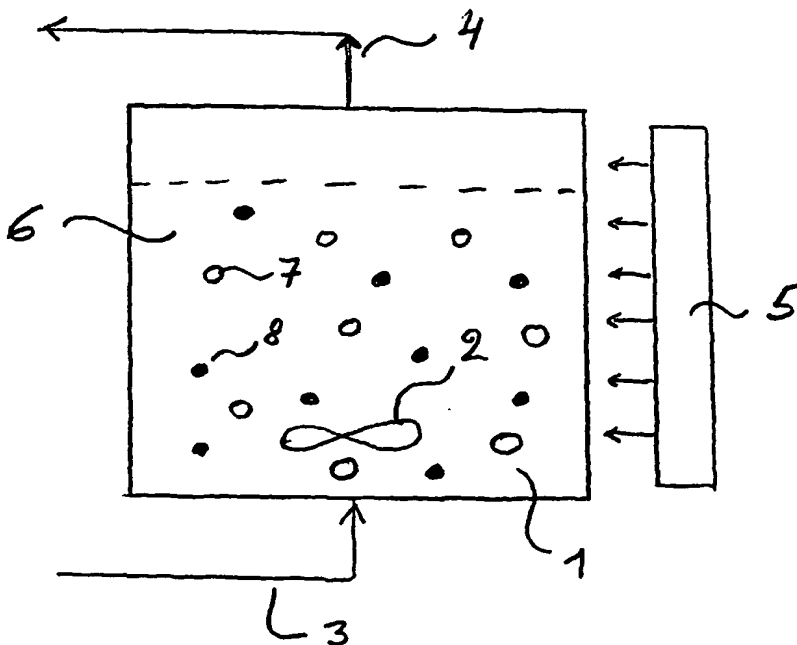
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/086618 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 19/12, B01D 53/00, C02F 1/72, 1/32
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03706
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 16 477.0 13. April 2002 (13.04.2002) DE
- (71) Anmelder und
(72) Erfinder: LIEDY, Werner [DE/DE]; Schifferstadter
Strasse 4, 67126 Hochdorf-Assenheim 1 (DE).
- (74) Anwalt: ZELLENTIN, Wiger; Zellentin & Partner,
Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REACTOR AND METHOD FOR TREATING FLUIDS BY USING PHOTOCATALYSTS COUPLED WITH PHOSPHORESCENT SOLIDS

(54) Bezeichnung: REAKTOR UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON FLUIDEN MIT HILFE VON PHOTOKATALYSATOREN GEKOPPELT MIT PHOSPHORESZIERENDEN FESTSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to a reactor (1) for carrying out photocatalytic reactions in liquid or gaseous reaction media, consisting of a reactor vessel (1) with a solid photocatalyst (8), supply and discharge lines (3, 4), mixing devices (2) and a device for supplying electromagnetic radiation (5), which contains microradiators (7) that absorb electromagnetic radiation and radiate light in a time-delayed manner, whereby this light excites the photocatalyst. The invention also relates to a method for carrying out photocatalytic reactions, during which solid photocatalysts are suspended in the liquid or gaseous reaction medium and are activated by means of microradiators, which are charged on an electromagnetic radiation source and radiate this energy in a time-delayed manner.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Reaktor (1) zur Durchführung photokatalysierter Reaktionen in

flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien bestehend aus einem Reaktorbehälter (1) mit einem festen Photokatalysator (8), Zu- und Abführungsleitungen (3, 4), Mischvorrichtungen (2) und einer Vorrichtung zum Zuführen von elektromagnetischer Strahlung (5), welche Mikroradiatoren (7) enthalten, welche die elektromagnetische Strahlung absorbieren und zeitlich verzögert Licht abstrahlen, welches den Photokatalysator anregt sowie ein Verfahren zum Durchführen photokatalytischer Reaktionen, wobei feste Photokatalysatoren in dem flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedium suspendiert und mittels Mikroradiatoren, die an einer elektromagnetischen Strahlungsquelle aufgeladen sind und diese Energie zeitlich verzögert abstrahlen, aktiviert werden.

WO 03/086618 A1



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

REAKTOR UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON FLUIDEN MIT HILFE VON
PHOTOKATALYSATOREN GEKOPPELT MIT PHOSPHORESZIERENDEN FESTSTOFFEN

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Reaktor- und Verfahrenskonzept zur technischen Anwendung der Photokatalyse.

Beschreibung des Standes der Technik

Die Photokatalyse ist ein Effekt der auftritt, wenn ein elektrischer Halbleiter mit reaktionsfähigen Substanzen in Kontakt gebracht wird. Durch die Bestrahlung werden dann Elektronen in ein energetisch höheres Leitungsband promoviert. Zurück bleibt ein "Loch". Das angeregte Elektron und/oder das Loch können mit Molekülen oder Radikalen an der Oberfläche des Halbleiters, z.B. Redoxreaktionen, eingehen. So gelingt es in Anwesenheit von Sauerstoff, die meisten organischen Moleküle, Bakterien und Viren vollständig zu oxidieren.

Es gibt bereits Anwendungen für die Reinigung von Wasser und Gasen (Bahnmann, Detlef: "Photocatalytic Detoxifikation of Polluted Waters", in the Handbook of Environmental Chemistry, O. Hutzinger (Hrg.) Vol. 2.: Reactions and Processes, Part L: Environmental Photochemistry, P. Boule (Ed.), Springer Verlag Heidelberg 1999, 285-351). Der am häufigsten eingesetzte Photokatalysator ist TiO_2 . Mit einer Energielücke von 3,2 eV kann er mit ultravioletterem Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 385 nm aktiviert werden. Es existieren aber auch viele andere Photokatalysatoren mit teilweise tiefer liegender Energielücke. Diese lassen sich mit Licht größerer Wellenlänge aktivieren. Es wurde in jüngster Zeit an der Entwicklung von Photokatalysatoren mit den unterschiedlichsten Eigenschaften gearbeitet. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang als Energieanreger der Bereich des sichtbaren Lichts (Lettmann, Christian: "Konventionelle und kombinatorische Entwicklung von Mischoxiden zur photokatalytischen Wasserreinigung mit sichtba-

rem Licht", Diss. Univ. des Saarlandes, 2001) und die Verwendung von Sonnenlicht (EP 0 812 619 A1) zu erwähnen.

In der Literatur sind verschiedene Reaktorbauarten beschrieben.

Weit verbreitet ist der "Stegmehrfachplattenreaktor", bei dem das zu behandelte Fluid mäanderförmig über eine mit Photokatalysator beschichtete Fläche strömt (EP 0 738 686 A1). Der Katalysator wird durch das Fluid hindurch bestrahlt, wozu im beschriebenen Fall einer Abwasserreinigung Sonnenlicht als Anreger und TiO_2 als Katalysator beschrieben ist. Als Variante wird beschrieben, den Katalysator in dem Fluid zu suspendieren und nach Durchlauf der Vorrichtung wieder abzutrennen.

Diese Apparate haben einen extrem hohen Platzbedarf.

Es sind Kartuschen beschrieben, die den Katalysator enthalten und vom zu behandelnden Fluid durchströmt werden. Die Beleuchtung erfolgt mit Lampen, die seitlich an den Kartuschen angebracht sind (WO 96/36565). Dieser Apparat hat einen vergleichbar hohen Platzbedarf wie der "Stegmehrfachplattenreaktor".

Der "Kugelhaufenreaktor" besteht aus Glaskugeln, die mit Katalysator beschichtet sind und durch deren Zwischenräume das Fluid fließt (WO 95/11751). Die Bestrahlung erfolgt durch Lampen, die in die Schüttung eingebracht sind. Häufigste Anwendung als Festbett, aber auch als Wirbelbett. Nachteil ist, dass eine erhöhte Packungsdichte mit nur geringen Eindringtiefen der Strahlung erkaufte werden muss.

In Suspensionsreaktoren wird ein feinteilig suspendierter Katalysator mit verschiedenartig angeordneten Lampen bestrahlt (EP 0 233 498 B1). Bedingt durch die starke Abschattung durch andere Katalysator- oder Reagenzpartikel wird jeweils nur ein sehr kleiner Teil der vorhandenen Katalysatoroberfläche aktiviert, falls

nicht mit stark verdünnten Katalysatorlösungen und entsprechend geringer Umsetzung gearbeitet wird.

Es sind Anordnungen beschrieben, bei denen das Licht durch Glasplatten zum Photokatalysator transportiert wird (WO 97/37936). Platzbedarf und komplexe Bauweise entsprechen den vorstehend beschriebenen Stegplattenreaktoren.

In WO 98/17390 ist eine Anordnung mit vielen dünnen Glasplättchen beschrieben. Sie tragen den Katalysator auf ihrer Oberfläche. Die Bestrahlung erfolgt durch Lampen, die den ringförmig angeordneten Stapel von Glasplatten mittels Aussparungen in den Glasplatten durchdringen. Die Bauweise ist sehr filigran und kompliziert.

Nachteile des Standes der Technik und daraus resultierende Erfordernisse

Allen bekannten Reaktorbauarten ist gemein, dass sie eine nur sehr geringe Packungsdichte der bestrahlten Katalysatoroberfläche erreichen. Dies macht die Apparate teuer. Außerdem haben sie oft einen erheblichen Platzbedarf, der ebenfalls die Anwendung verteuert.

Die etwas kompakteren bekannten Bauarten sind sehr filigran und kompliziert gebaut und daher entsprechend teuer.

In diesen Umständen liegt der eigentliche Grund, aus dem sich die Photokatalyse großtechnisch bislang nicht durchgesetzt hat.

Es stellte sich daher die Aufgabe, ein Verfahren und Vorrichtungen zu entwickeln, die eine möglichst hohe Packungsdichte der bestrahlten Katalysatoroberfläche mit einer möglichst kostengünstigen Bau- und Betriebsweise verbinden.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Hauptansprüche gelöst und durch die der Unteransprüche gefördert.

Transport der Energie durch phosphoreszierende Stoffe

Die Erfindung beruht auf dem neuartigen Prinzip die notwendige Energie durch phosphoreszierende Stoffe in die Nähe der photokatalytisch aktiven Oberfläche (im folgenden Photokatalysator **PK** genannt) zu transportieren, wo die phosphoreszierenden Partikel Licht geeigneter Wellenlänge abstrahlen und die PK aktivieren.

Die phosphoreszierenden Partikel (im folgenden Mikro-Radiatoren **MR** genannt) müssen an einer geeigneten Lichtquelle "aufgeladen" werden. Sie werden dann zur photokatalytisch aktiven Schicht transportiert, wo sie ihre gespeicherte elektromagnetische Energie ganz oder teilweise abgeben, um dann wieder zur UV-Lichtquelle zu gelangen. usw.

Dies hat den Vorteil, dass, bei Auswahl geeigneter MR, die gespeicherte Energie mit einer Halbwertszeit von einigen Sekunden bis Minuten im Inneren des Reaktionsraums an die PK weitergegeben wird, wo diese ihre Katalysatorwirkung ausüben können, während aufgrund der kurzen Halbwertszeiten des aktiven Zustands der PK diese sonst nur in der Nähe der Energiequelle reagieren.

Als Reaktoren kommen verschiedene Reaktortypen, die für Reaktionen und/oder für Stofftransportprozesse eingesetzt werden können, in Frage, vorzugsweise:

- Wirbelbett, Wirbelbettkaskade, Wirbelrinne
- Spouted Bed, Kaskade aus Spouted Beds
- Schlaufenreaktor, Kaskade aus Schlaufenreaktoren
- Rührkessel, Rührkesselkaskade
- Rohrreaktor

- Festbett (mit PK beschichtet) oder alle offenen, geordneten Strukturen wie Plättchen, Waben usw.

Bei all diesen Verfahren werden die MR an einer Lichtquelle aktiviert, physikalisch mit der Reaktionslösung und den PK vermischt, nach Abgabe der Energie an die PK zur Lichtquelle zurückgeführt, "aufgeladen" und erneut dem Katalysator zugeführt.

Die Vermischung kann zum einen durch Strömungen und Partikeldiffusion im Apparat erfolgen. Sind diese Transportmechanismen ausreichend, so kann die Lichtquelle z.B. eine UV-Lampe(n) direkt an der Wand des Apparats oder im Apparat installiert sein, wodurch die in der Nähe vorbeifließenden MR mit hoher Energiedichte aufgeladen werden, um dann durch die Strömung wieder ins Innere des Reaktors zu gelangen.

Zusätzlich können durch Leitbleche, Prallbleche, Rührwerke usw. diese Transportmechanismen verbessert werden.

Alternativ oder zusätzlich kann der MR über einen externen Kreislauf an geeigneten Lampen vorbeigeführt werden. Hierzu wird vorzugsweise der MR vom zu behandelnden Fluid und vom PK abgetrennt, um seine Konzentration an der Lichtquelle zu erhöhen und Abschattungen durch PK- und Substratpartikel zu vermeiden. Vorzugsweise wird dabei der MR mit einer geringen Menge des zu behandelnden Fluids konvektiv transportiert.

Der am häufigsten eingesetzte Photokatalysator ist TiO_2 . Mit einer Energielücke von 3,2 eV kann er mit ultravioletterem Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 385 nm aktiviert werden. Es sind aber auch viele andere Photokatalysatoren bekannt, die sich mit Licht größerer Wellenlänge als 385 nm aktivieren lassen. Als Beispiele seien hier genannt ZnO und die Oxide anderer Übergangselemente (WO

95/11751) sowie CdS [EP 0 234 875 B1) und SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 (WO 96/36565). Die Reihe der Beispiele ließe sich noch weiter fortsetzen.

In jüngster Zeit wurden Photokatalysatoren für den Bereich des sichtbaren Lichts (Lettmann, Christian: "Konventionelle und kombinatorische Entwicklung von Mischoxiden zur photokatalytischen Wasserreinigung mit sichtbarem Licht", Diss. Univ. des Saarlandes, 2001) und für die Verwendung von Sonnenlicht (EP 0 812 619 A1) entwickelt.

Vorzugsweise werden relativ harte und abriebfeste PK verwendet, wobei anorganische Stoffe, die nicht oxidiert werden, bevorzugt sind. Je nach Einsatzart kann der PK sehr unterschiedliche Partikelgrößen und Strukturen aufweisen.

Suspensionskatalysatoren: Partikeldurchmesser: 1 nm bis 100 μm

Wirbelbettreaktor: Partikeldurchmesser: 1 μm bis 1 mm

Bei Verwendung von Festbetten (oder allen Reaktoren mit geordneten Strukturen wie Plättchen, Waben usw.) ist der Photokatalysator als mehr oder weniger dünne Schicht auf dem ruhenden Träger fixiert.

Der Mikroradiator MR

Der Mikroradiator MR ist ein phosphoreszierender Feststoff, der in Form von Partikeln verwendet wird. Er muss eine hinreichend lange Nachleuchtzeit (mindestens im Sekundenbereich, besser einige Minuten oder länger, vorzugsweise 5 Sekunden bis 30 Minuten) haben und in dem Wellenlängenbereich emittieren, in dem der Photokatalysator aktiviert werden kann.

Beispiele für geeignete phosphoreszierende Feststoffe

Es sind viele phosphoreszierende Feststoffe mit Emissionen im sichtbaren Bereich bekannt, die zwar für andere Zwecke entwickelt wurden aber alle Anforderungen für die hier beschriebene Anwendung abdecken. Anstelle einer umfangreichen Aufzählung wird auf die folgenden Literaturstellen verwiesen, deren Inhalt hiermit übernommen wird

(US P 6,287,993, DE 195 21 119 A1, DE 199 26 980 A1, DE 199 34 436 A1).

Die Anwendung dieser MR erfolgt z.B. in Kombination mit dem in Lettmann, Christian: "Konventionelle und kombinatorische Entwicklung von Mischoxiden zur photokatalytischen Wasserreinigung mit sichtbarem Licht", Diss. Univ. des Saarlandes, 2001, beschriebenen Photokatalysatoren (PK).

In US P 6,287,993, sind lange leuchtende phosphoreszierende Stoffe beschrieben. Unter anderem ist in Beispiel 17 mit Zink und Praseodym dotiertes Glas beschrieben, das mit einer Emission von 350 bis 450 nm geeignet ist, TiO₂ als Photokatalysator zu aktivieren (vgl. Fig. 3).

Auch in DE 195 21 119 A1, sind "langsam abklingende" phosphoreszierende Stoffe beschrieben, die als TiO₂-Aktivatoren genutzt werden können, da sie auch bei unter 400 nm emittieren. Es handelt sich dabei um Gläser, die mit seltenen Erdmetallen dotiert sind.

Im Prinzip liegt das Korngrößenspektrum der MR wie beim Photokatalysator PK zwischen 1 nm und 1 mm, vorzugsweise 1 µm – 0,5 mm, je nach Anwendung.

Eine effiziente und wirtschaftliche Lösung - bevorzugt für größere Apparate - besteht darin, dass die Partikelgröße des MR deutlich über der des PK liegt, damit ein an der Lampe "aufgeladenes" MR-Partikel möglichst viele PK-Partikeln

bestrahlt. Ferner hat dies den Vorteil, dass die MR durch Filter oder Siebe leicht vom Fluid und den darin enthaltenen PK abgetrennt und einer Regenerierung zugeführt werden können.

Eine andere effiziente und wirtschaftliche Lösung - bevorzugt für kleine Apparate - besteht darin, dass die Partikelgröße des MR deutlich unter der des PK liegt, um so zu einer einfachen Auftrennung von MR und PK zu gelangen.

Prinzipiell kann aber kein Verhältnis der Partikelgrößen von PK und MR ausgeschlossen werden. Dies ergibt sich allein schon aus der Vielfalt an geeigneten Aparatetypen.

Geeignet sind massive Partikel, die sich besonders einfach herstellen lassen, aber auch solche, bei denen das phosphoreszierende Material auf einen Träger-Kern beschichtet ist. Bei Verwendung eines magnetischen Kerns eröffnen sich zusätzliche Möglichkeiten für die Abtrennung und den Transport der MR-Partikeln.

Vermeidung von Abrieb am MR und/oder Korrosion und/oder Auflösen des MR

Zur Vermeidung von Abrieb kann der MR, wenn er nicht sowieso aus einem Glas besteht, mit einer (dünnen) Licht durchlässigen Schicht (z.B. Glas) beschichtet werden. Dies kann auch gegen Korrosion bzw. Auflösen des MR im zu behandelnden Fluid schützen.

Abtrennung von Photokatalysator PK und Mikro-Radiatoren MR

Die Abtrennung von PK und MR (auch Abrieb!) vom Fluid kann über klassische Verfahren wie Filter, Zyklon, Zentrifuge usw. aber bei MR auch mit Magnetabscheider (siehe oben) erfolgen.

Die Auftrennung von PK und MR voneinander kann über die Partikelgröße (Filter, Zyklon) aber auch über die Dichte (Zyklon, Zentrifuge) und andere physikalische Unterschiede (z.B.: magnetischer Kern des MR; siehe oben) erfolgen.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, größere MR mittels eines Bandfilters von Fluid und PK zu trennen, die abgetrennten MR an einer energiereichen Lichtquelle zu aktivieren und vom Ende des Filterbandes wieder in das Fluid zurückzuführen.

Als Lichtquellen sind besonders UV-Strahler mit dem geeigneten Spektrum zur Anregung der Mikro-Radiator-Partikeln geeignet.

Bei externem Kreislauf ist die Lampe vorzugsweise in einem speziellen Apparat zu installieren. Dieser sorgt durch seine Führung der MR-Partikeln, dass eine möglichst effiziente Beleuchtung aller MR-Partikeln erfolgt;
zum Beispiel durch:

Bewegung der MR-Partikeln in einem engen Spalt um die Lampe.

Strömung mit gutem Partikeltransport quer zur Strömungsrichtung

(z.B. in einem Wirbelbett mit eingebauten Lampen oder durch Ausprägen einer turbulenten Strömung usw.)

Vorzugsweise wird der Photokatalysator PK vom Mikro-Radiator MR vor der externen Lampe abgetrennt, um Abschattung durch die PK beim "Aufladen" des MR zu vermeiden.

Auch bei direkter Bestrahlung im Apparat ist eine (zumindest partielle) Abtrennung des PK vom MR in der Nähe des Strahlers zu bevorzugen (z.B. über die Strö-

mungsführung oder vorgeschaltete Filter oder Magnetfelder bei Verwendung eines magnetischen Kerns des MR).

Es versteht sich von selbst, dass dem Reaktor neben dem zu behandelnden Fluid die notwendigen Reaktanden zugeführt werden müssen. (z.B.: Zufuhr von O₂ zur Oxidation von organischen Verunreinigungen in Wasser).

Ebenso müssen meist die Reaktionsprodukte (z.B. CO₂) hinter dem Reaktor vom behandelten Fluid abgetrennt werden.

Eignung der Problemlösungen für Medien und Reaktionen

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für alle chemischen Reaktionen, die an photokatalytisch aktiven Oberflächen in Flüssigkeiten oder Gasen durchgeführt werden können, geeignet.

Bevorzugte Anwendung findet die Erfindung für die Oxidation von gelösten organischen Molekülen, dispergierten Tropfen und Feststoffteilchen, Mikroorganismen und Viren in Wasser und Gasen (auch Gasblasen bei Wasser).

Die Wellenlängen des Lichts zum "Aufladen" des MR und bei der Abstrahlung durch den MR müssen nicht gleich sein. Häufig ist das abgestrahlte Licht langwellig verschoben. Das vom MR abgestrahlte Licht sollte hinreichend energiereich (kurzwellig) sein, um die nötige Katalysatorenergie aufzubringen (z.B. UV-Licht).

Der Begriff "Licht" kann durch den Begriff "elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge" ersetzt werden, gilt also auch für andere Wellenlängenbereiche bei Verwendung entsprechender Photokatalysatoren (insbesondere sichtbares Licht bzw. Sonnenlicht).

Durch die Verwendung der Mikroradiatoren MR wird eine Packungsdichte der bestrahlten Katalysatoroberfläche erreicht, wie sie mit keinem der bekannten Verfahren möglich ist. Zudem können recht einfache ggf. bekannte Apparate verwendet werden. Sie müssen nur auf das neue Verfahren adaptiert bzw. modifiziert werden. Lediglich die Apparate, die die externen Lampen enthalten, erfordern möglicherweise Neukonstruktionen.

Beispiel 1**Laborsuspensionsreaktor laut Figur 1**

Der Reaktor besteht aus dem Rührgefäß 1 mit Flügelrührer 2, einer Zuleitung für Sauerstoff (Luft) 3, einer Ableitung für Abgase 4 und einer äußeren Lampe (UV-Strahler) 5 und enthält eine Suspension aus einem Reaktionsmedium 6, den als o dargestellten Mikroradiatoren 7 sowie den als • dargestellten Photokatalysatoren 8.

Die Suspension - bestehend aus 500 ml einer wässrigen Lösung eines organischen Stoffs und Photokatalysator sowie Mikro-Radiator MR in einem Reaktorvolumen von 800 ml wird ständig gerührt, wodurch sich eine, im Zentrum absteigende und an der Wandung aufsteigende umlaufende Strömung ergibt, während eine UV-Lampe (20 Watt Leistung bei 350 nm Strahlungsmaximum) seitlich einstrahlt (bestrahlte Fläche 50 cm²). So kommen alle MR-Partikel, im zeitlichen Mittel an die UV-Quelle, wo sie aktiviert werden. Luft wird in feinen Perlen durchgeleitet.

Der Zusatz an Mikro-Radiator MR erhöht die Abbaurate der organischen Komponente beträchtlich, in dem er Strahlungsenergie ins Innere des Reaktors bringt.

Beispiel 2**Laborsuspensionsreaktor mit externem Umlauf des Mikro-Radiators MR laut Figur 2**

Der Reaktor besteht aus einem Rührgefäß 1 mit Flügelrührer 2, einer Zuleitung für Sauerstoff (Luft) 3, einer Ableitung für Abgase 4, wobei unterhalb des Rührers 2

ein Sedimentationsraum 9 vorgesehen ist, in dem sich die schwereren MR 7 sammeln, um mit wenig Fluid 6 zusammen über die Pumpe 10 und Leitung 11 in den äußeren Ringspalt 12 einer UV-Lampe 5 und nach Aktivierung über die Leitung 13 wieder von oben in den Rührbehälter 1 zurückgeführt zu werden.

Die Suspension - bestehend aus einer wässrigen Lösung einer oxidierbaren Substanz, Photokatalysator sowie Mikro-Radiator wird ständig gerührt und durch Durchleiten von Luft mit O₂ gesättigt. Der Mikro-Radiator (0 bis 10 g) wird im Sedimentationsraum ständig vom Photokatalysator abgetrennt und an einer UV-Lampe vorbei zum Laborreaktor zurückgeführt. Die Umlaufgeschwindigkeit beträgt Bspw. 5 bzw. 10ml/min. Im äußeren Kreislauf befinden sich dabei z.B. 10g bzw. bei zwei Lampen 20g zusätzliche MR zu der Menge im Rührkessel. Der Zusatz an Mikro-Radiator erhöht die Abbaurate der org. Substanz beträchtlich. Auch das Erhöhen des umlaufenden Mengenstroms erhöht die Abbaurate.

Beispiel 3

Rohrreaktor mit Mäanderrippen und getrenntem externem Umlauf von Photokatalysator (PK) und Mikroradiatoren (MR) laut Figur 3.

Der Reaktor besteht aus einem Rohrreaktor 21 mit eingebauten mäanderförmig angeordneten, horizontalen Rippen 22, dem von unten über die Leitung 23 aus dem Mischer 24 ein Gemisch bestehend aus: Reaktionslösung 6, die mit Sauerstoff angereichert ist und dem Mischer über die Leitung 25 zugeführt wird, Photokatalysator 8, der über die Pumpe 27 und Leitung 26 / 28 im Kreislauf geführt wird und Mikroradiatoren 7, die über die Leitungen 11 und 13, die Pumpe 10 und den die UV-Lampe 5 umgebenden Ringmantel 12 im Kreislauf geführt werden, zugeführt wird, welches den Reaktor über den Separator 29 verläßt, wo es in die Komponenten getrennt wird. Die ausreagierte Reaktionslösung sowie gebildete Abgase werden über die Leitung 30 abgeführt.

Beispiel 4

Rohrreaktor mit Photokatalysator beschichteten Wabeneinbauten und externer Aktivierung laut Figur 4.

Der Reaktor besteht aus dem rohrförmigen Reaktorgehäuse 1 mit Wabeneinbauten 32 in Richtung des Rohres, die mit Photokatalysator beschichtet sind. Reaktionslösung 6 aus der Zuführungsleitung 25 und aktivierte Mikroradiatoren 7 aus der Kreislaufleitung 13 werden über den Mischer 24 und Leitung 23 in den Reaktor eingeführt, passieren die Wabeneinbauten 32 und geben dabei ihre Photoenergie an die PK ab, bevor sie im Separator 29 von der Lösung 6 getrennt werden und über Leitung 11 und Pumpe 10 in den Ringmantel 12 der Lampe 5 geführt werden, wo sie mit UV-Licht aktiviert und über die Leitung 13 wieder in den Reaktor zurückgeführt werden.

Patentansprüche

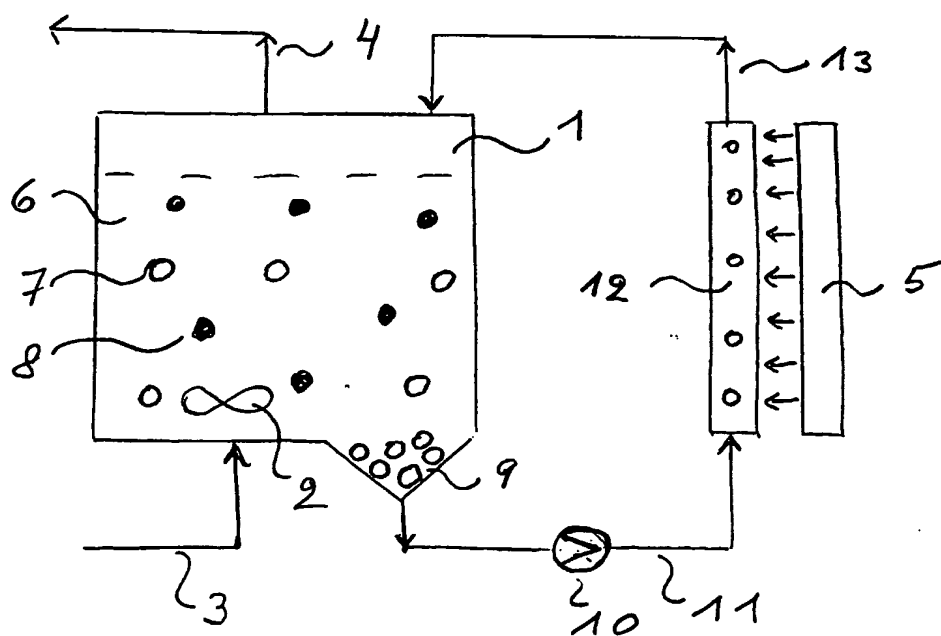
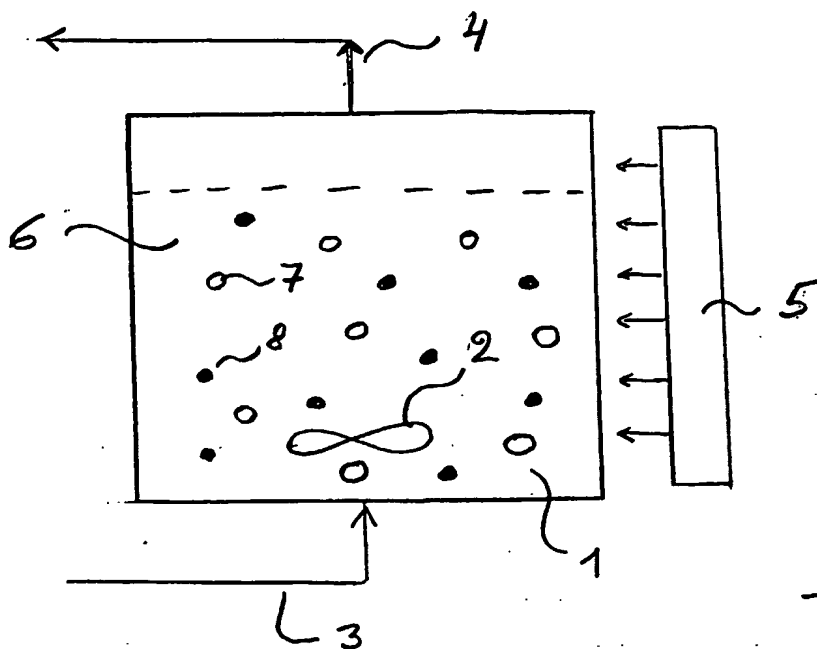
1. Reaktor zur Durchführung photokatalysierter Reaktionen in flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien bestehend aus einem Reaktorbehälter mit festen Photokatalysatoren, Zu- und Abführungsleitungen, Mischvorrichtungen und einer Vorrichtung zum Zuführen von elektromagnetischer Strahlung, **dadurch gekennzeichnet, dass** Mikroradiatoren enthalten sind, welche die elektromagnetische Strahlungen zur Strahlungsquelle absorbieren und im Reaktorinneren zeitlich verzögert Licht abstrahlen, welches die Photokatalysatoren anregt.
2. Reaktor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strahlungsquelle an einer strahlungsdurchlässigen Wand oder im Inneren des Reaktorbehälters angebracht ist und die Mischvorrichtung geeignet ist, die Mikroradiatoren aus dem Inneren des Reaktorbehälters an die Strahlungsquelle und zurück zu befördern.
3. Reaktor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung zum Zuführen von elektromagnetischer Strahlung aus einer Lampe und einem Flüssigkeitskanal besteht, welcher über Transportleitungen und Fördereinrichtungen für die Mikroradiatoren mit dem Reaktorbehälter verbunden ist.
4. Reaktor nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lampe stabförmig ausgebildet ist und von dem Flüssigkeitskanal mantelförmig umgeben ist.

5. Reaktor nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktorbehälter mit einer Vorrichtung zur Separierung der Mikroradiatoren von den Photokatalysatoren und/oder dem Reaktionsmedium versehen ist.
6. Reaktor nach den Ansprüchen 1 bis 5, zur Oxidation von organischen Verunreinigungen in Wasser oder Abwasser, **dadurch gekennzeichnet, dass** Zuleitungen für Luft oder Sauerstoff und Ableitungen für die Abgase vorgesehen sind.
7. Reaktor nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktorbehälter ein Wirbelreaktor, ein Durchfluss- oder Rohrreaktor, ein Festbettreaktor oder ein Rührkesselreaktor ist.
8. Reaktor nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Photokatalysatoren einen Partikeldurchmesser von 1 nm bis 100 μm in Suspensionsreaktoren oder 1 μm bis 1 mm in Wirbelbettreaktoren oder Festbettreaktoren aufweisen.
9. Reaktor nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mikroradiatoren eine Phosphoreszenzhalbwertszeit von 5 Sekunden bis 30 Minuten aufweisen und eine Korngröße von 1 nm bis 1 mm, vorzugsweise 10 μm bis 0,5 mm besitzen.
10. Mikroradiatoren zur Verwendung in Reaktoren, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus einem phosphoreszierenden Material bestehen, welches auf einen Träger mit einer Korngröße von 1 nm bis 1 mm aufgezogen ist.

11. Mikroradiatoren gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger aus magnetischem Material besteht.
12. Mikroradiatoren gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger mit einer strahlungsdurchlässigen Schicht abgedeckt ist.
13. Verfahren zum Durchführen photokatalytischer Reaktionen, **dadurch gekennzeichnet, dass** feste Photokatalysatoren in einem flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedium suspendiert oder auf einer Oberfläche aufgezogen sind und mittels Mikroradiatoren, die an einer elektromagnetischen Strahlungsquelle aufgeladen sind und diese Energie zeitlich verzögert abstrahlen, aktiviert werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mikroradiatoren nach Aktivierung des Photokatalysators durch Abgabe der Energie wieder an der Strahlungsquelle vorbeigeleitet und erneut aufgeladen werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mikroradiatoren von den Photokatalysatoren und/oder dem Reaktionsmedium separiert werden, bevor sie zu einer separaten Strahlungsquelle geführt und aktiviert werden, um anschließend wieder in das Reaktionsmedium zurückgeführt zu werden.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die photokatalytische Reaktion eine Oxidation organischer Verbindungen in wässriger Lösung ist.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator TiO_2 -Körner und die Mikroradiatoren Glaspartikel sind,

die mit seltenen Erden dotiert sind und die mit UV-Licht oder sichtbarem Licht angeregt werden können.

1/3



2/3

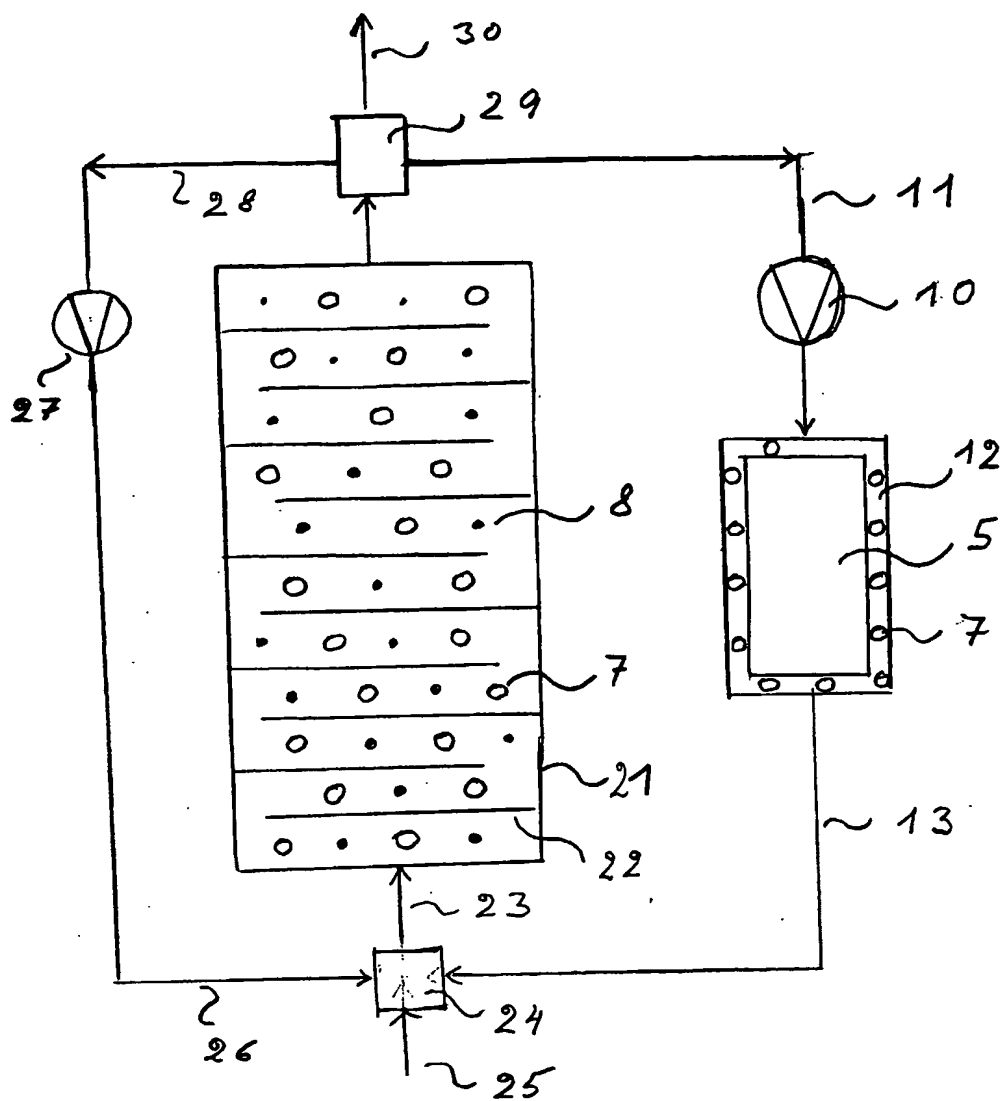


Fig. 3

3/3

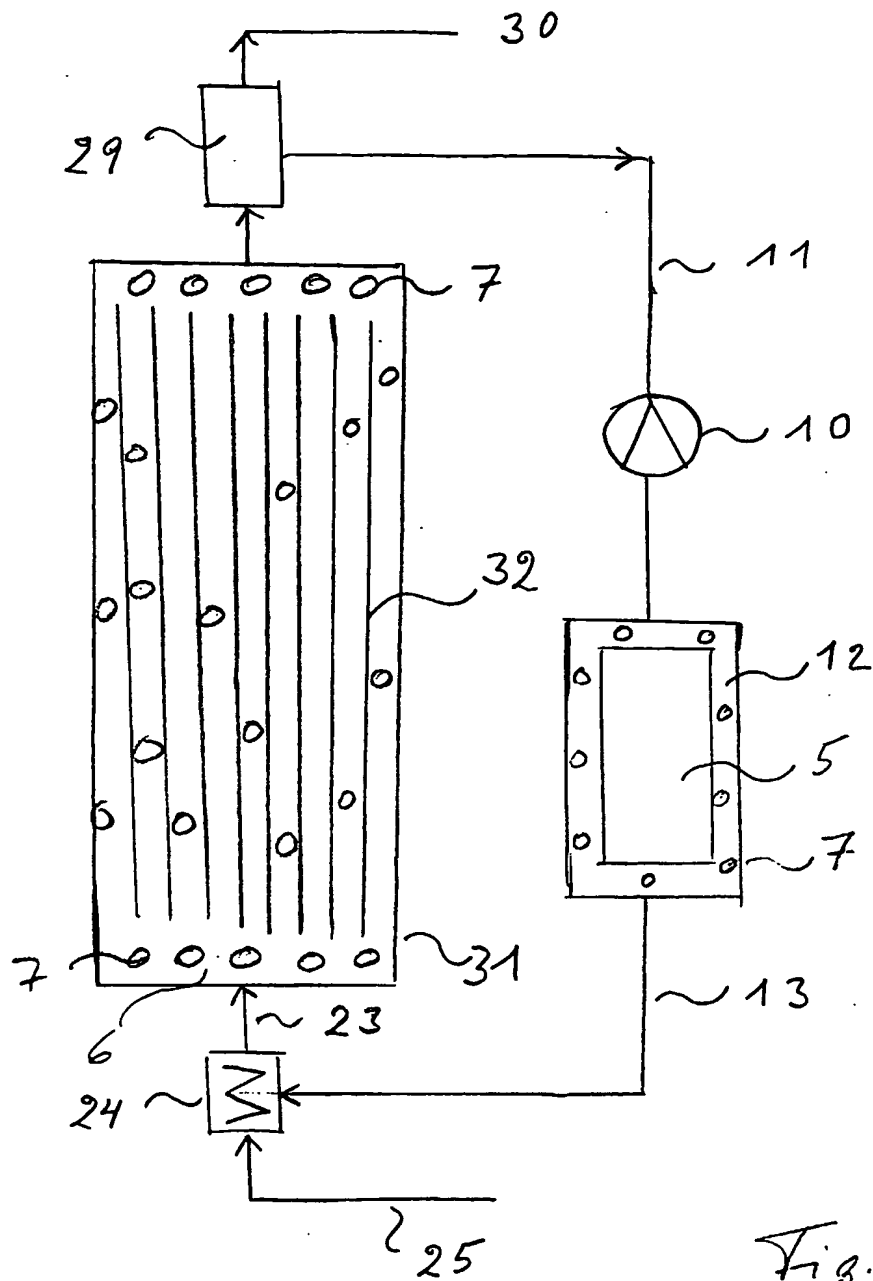


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/12 B01D53/00 C02F1/72 C02F1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 61719 A (SCHMID STAIGER ULRIKE ;BRUCKER FRANZ (DE); ZASTROW ARMIN (DE); RET) 19 October 2000 (2000-10-19) abstract page 6 -page 9 page 3; figure 3 ---	1-17
X	DE 197 46 343 A (DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 22 April 1999 (1999-04-22) abstract column 5, line 47 -column 6, line 9; figure 1 column 7, line 10 - line 33 claim 6 --- -/-	1,13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2003

Date of mailing of the international search report

16/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03706

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 214 176 B1 (SHERMAN JEFFREY H ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) abstract column 4, line 1 - line 33; figure 1 column 5, line 3 - line 10 column 9, line 27 - line 58; figures 7,8 claims 1,4 ---	1,13
X	DE 195 21 119 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 14 December 1995 (1995-12-14) cited in the application abstract ---	10-12
X	DE 199 26 980 A (RIEDEL DE HAEN GMBH) 19 April 2001 (2001-04-19) cited in the application abstract ---	10-12
X	DE 199 34 436 A (RIEDEL DE HAEN GMBH) 25 January 2001 (2001-01-25) cited in the application abstract ---	10-12
X	US 6 287 993 B1 (UEHARA SUSUMU ET AL) 11 September 2001 (2001-09-11) cited in the application abstract -----	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03706

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0061719	A	19-10-2000	DE 19916597 A1	19-10-2000
			AU 4544700 A	14-11-2000
			BR 0009764 A	08-01-2002
			CA 2364561 A1	19-10-2000
			CN 1345369 T	17-04-2002
			WO 0061719 A1	19-10-2000
			EP 1169428 A1	09-01-2002
			JP 2002541788 T	10-12-2002
			NO 20014150 A	06-12-2001
			PL 350946 A1	24-02-2003
			TR 200102933 T2	21-03-2002
			US 6509188 B1	21-01-2003
DE 19746343	A	22-04-1999	DE 19746343 A1	22-04-1999
US 6214176	B1	10-04-2001	US 6183701 B1	06-02-2001
			US 6129818 A	10-10-2000
			US 5954925 A	21-09-1999
			AU 6377300 A	05-03-2001
			WO 0110800 A1	15-02-2001
			CA 2349558 A1	13-07-2000
			US 2002070467 A1	13-06-2002
			WO 0040530 A1	13-07-2000
			US 6156279 A	05-12-2000
			US 6193221 B1	27-02-2001
			US 6328854 B1	11-12-2001
			US 6398195 B1	04-06-2002
			US 2001002073 A1	31-05-2001
			US 2001015507 A1	23-08-2001
			US 6113747 A	05-09-2000
			US 6180066 B1	30-01-2001
DE 19521119	A	14-12-1995	US 5376303 A	27-12-1994
			DE 19521119 A1	14-12-1995
			JP 2697688 B2	14-01-1998
			JP 8170076 A	02-07-1996
DE 19926980	A	19-04-2001	DE 19926980 A1	19-04-2001
			AU 5219900 A	02-01-2001
			WO 0077443 A1	21-12-2000
			EP 1188019 A1	20-03-2002
			JP 2003502448 T	21-01-2003
			NO 20016131 A	13-02-2002
DE 19934436	A	25-01-2001	DE 19934436 A1	25-01-2001
			AU 4553000 A	02-11-2000
			WO 0063317 A2	26-10-2000
			EP 1175469 A2	30-01-2002
			JP 2002542373 T	10-12-2002
US 6287993	B1	11-09-2001	JP 3396443 B2	14-04-2003
			JP 2000281382 A	10-10-2000
			JP 2000159543 A	13-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **ionales Aktenzeichen**
PCT/EP 03/03706

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J19/12 B01D53/00 C02F1/72 C02F1/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J B01D C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 61719 A (SCHMID STAIGER ULRIKE ;BRUCKER FRANZ (DE); ZASTROW ARMIN (DE); RET) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Zusammenfassung Seite 6 -Seite 9 Seite 3; Abbildung 3 ---	1-17
X	DE 197 46 343 A (DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 22. April 1999 (1999-04-22) Zusammenfassung Spalte 5, Zeile 47 -Spalte 6, Zeile 9; Abbildung 1 Spalte 7, Zeile 10 - Zeile 33 Anspruch 6 --- -/--	1,13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomasson, P

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03706

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 6 214 176 B1 (SHERMAN JEFFREY H ET AL) 10. April 2001 (2001-04-10) Zusammenfassung Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 33; Abbildung 1 Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 10 Spalte 9, Zeile 27 - Zeile 58; Abbildungen 7,8 Ansprüche 1,4 ---	1,13
X	DE 195 21 119 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 14. Dezember 1995 (1995-12-14) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	10-12
X	DE 199 26 980 A (RIEDEL DE HAEN GMBH) 19. April 2001 (2001-04-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	10-12
X	DE 199 34 436 A (RIEDEL DE HAEN GMBH) 25. Januar 2001 (2001-01-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	10-12
X	US 6 287 993 B1 (UEHARA SUSUMU ET AL) 11. September 2001 (2001-09-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	10-12

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03706

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0061719 A	19-10-2000	DE 19916597 A1	19-10-2000
		AU 4544700 A	14-11-2000
		BR 0009764 A	08-01-2002
		CA 2364561 A1	19-10-2000
		CN 1345369 T	17-04-2002
		WO 0061719 A1	19-10-2000
		EP 1169428 A1	09-01-2002
		JP 2002541788 T	10-12-2002
		NO 20014150 A	06-12-2001
		PL 350946 A1	24-02-2003
		TR 200102933 T2	21-03-2002
		US 6509188 B1	21-01-2003
DE 19746343 A	22-04-1999	DE 19746343 A1	22-04-1999
US 6214176 B1	10-04-2001	US 6183701 B1	06-02-2001
		US 6129818 A	10-10-2000
		US 5954925 A	21-09-1999
		AU 6377300 A	05-03-2001
		WO 0110800 A1	15-02-2001
		CA 2349558 A1	13-07-2000
		US 2002070467 A1	13-06-2002
		WO 0040530 A1	13-07-2000
		US 6156279 A	05-12-2000
		US 6193221 B1	27-02-2001
		US 6328854 B1	11-12-2001
		US 6398195 B1	04-06-2002
		US 2001002073 A1	31-05-2001
		US 2001015507 A1	23-08-2001
		US 6113747 A	05-09-2000
		US 6180066 B1	30-01-2001
DE 19521119 A	14-12-1995	US 5376303 A	27-12-1994
		DE 19521119 A1	14-12-1995
		JP 2697688 B2	14-01-1998
		JP 8170076 A	02-07-1996
DE 19926980 A	19-04-2001	DE 19926980 A1	19-04-2001
		AU 5219900 A	02-01-2001
		WO 0077443 A1	21-12-2000
		EP 1188019 A1	20-03-2002
		JP 2003502448 T	21-01-2003
		NO 20016131 A	13-02-2002
DE 19934436 A	25-01-2001	DE 19934436 A1	25-01-2001
		AU 4553000 A	02-11-2000
		WO 0063317 A2	26-10-2000
		EP 1175469 A2	30-01-2002
		JP 2002542373 T	10-12-2002
US 6287993 B1	11-09-2001	JP 3396443 B2	14-04-2003
		JP 2000281382 A	10-10-2000
		JP 2000159543 A	13-06-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.